

**Process for the preparation of alkylene glycols**

Patent Number: ☐ [US5488184](#)

Publication date: 1996-01-30

Inventor(s): REMAN WILLEM G (NL); VAN KRUCHTEN EUGENE M G A (NL)

Applicant(s):: SHELL OIL CO (US)

Requested Patent: ☐ [WO9520559](#)

Application Number: US19950381452 19950131

Priority Number (s): EP19940200255 19940131

IPC Classification: C07C29/00 ; C07C31/20 ; C07C31/22

EC Classification: [C07C29/10D4](#)

Equivalents: AU1537495, AU681937, CN1139916, CZ9602043, DE69505641D, DE69505641T, ☐ [EP0741683](#) (WO9520559), [B1](#), ES2122540T, JP9508136T, NZ278896, SG47916, SK92796

---

**Abstract**

---

A process for the preparation of alkylene glycols comprising reacting an alkylene oxide with water in the presence of a catalyst composition comprising a solid material having one or more electropositive sites, which are coordinated with one or more anions other than metalate or halogen anions, with the proviso that when the solid material is an anionic exchange resin of the quaternary ammonium type and the anion is bicarbonate, the process is performed in the substantial absence of carbon dioxide.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平9-508136

(43) 公表日 平成9年(1997)8月19日

| (51) Int.Cl. <sup>8</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号  | F I             |
|---------------------------|------|---------|-----------------|
| C 0 7 C 31/20             |      | 9155-4H | C 0 7 C 31/20 Z |
| B 0 1 J 31/08             |      | 9538-4D | B 0 1 J 31/08 X |
| C 0 7 C 29/10             |      | 9155-4H | C 0 7 C 29/10   |

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 18 頁)

|               |                             |          |   |
|---------------|-----------------------------|----------|---|
| (21) 出願番号     | 特願平7-519898                 | (71) 出願人 | シエル・インターナショナル・リサーチ・マーチャツピー・ベー・ワイ<br>オランダ国エヌエル-2596 エイチ・アール・ザ・ハーグ、カレル・ウアン・ピラン<br>トラーン 30 |
| (86) (22) 出願日 | 平成7年(1995)1月30日             | (72) 発明者 | レマン、ウイレム・ゲオルグ<br>オランダ国エヌエル-1031 シー・エム<br>アムステルダム、バトホイスウエヒ 3                             |
| (85) 翻訳文提出日   | 平成8年(1996)7月29日             | (72) 発明者 | ヴァン、クルヒテン・ユージーン・マリ<br>ー・ゴツドフリード・アンドレ<br>オランダ国エヌエル-1031 シー・エム<br>アムステルダム、バトホイスウエヒ 3      |
| (86) 国際出願番号   | P C T / E P 9 5 / 0 0 3 4 1 | (74) 代理人 | 弁理士 川原田 一徳 (外1名)  |
| (87) 国際公開番号   | W O 9 5 / 2 0 5 5 9         |          | 最終頁に続く  |
| (87) 国際公開日    | 平成7年(1995)8月3日              |          |   |
| (31) 優先権主張番号  | 9 4 2 0 0 2 5 5 . 1         |          |   |
| (32) 優先日      | 1994年1月31日                  |          |   |
| (33) 優先権主張国   | イギリス (GB)                   |          |   |

(54) 【発明の名称】 アルキレングリコールの製造方法

(57) 【要約】

メタレート及びハロゲンアニオン以外の1個以上のアニオンと配位した1個以上の電気的陽性部位をもつ固体材料を含む触媒組成物の存在下でアルキレンオキシドを水と反応させてアルキレングリコールを製造する方法であって、但し固体材料が第4アンモニウム型のアニオン交換樹脂であり且つアニオンが置炭酸であるときには、二酸化炭素の実質的な不在下で実施する前記方法。

## 【特許請求の範囲】

1. メタレート及びハロゲンアニオン以外の1個以上のアニオンと配位した1個以上の電氣的陽性部位をもつ固体材料を含む触媒組成物の存在下でアルキレンオキシドを水と反応させてアルキレングリコールを製造する方法であって、但し固体材料が第4アンモニウム型のアニオン交換樹脂であり且つアニオンが重炭酸であるときには、二酸化炭素の実質的な不在下で実施する前記方法。
2. アルキレンオキシドがエチレンオキシド及びプロピレンオキシドの群から選択されることを特徴とする請求の範囲1に記載の方法。
3. 固体材料がアニオン性イオン交換樹脂であることを特徴とする請求の範囲1又は2に記載の方法。
4. アニオン性イオン交換樹脂が第4アンモニウム型であることを特徴とする請求の範囲3に記載の方法。
5. アニオンが重亜硫酸であることを特徴とする請求の範囲1から4のいずれか一項に記載の方法。
6. アニオンが炭素原子数1～20のカルボン酸であることを特徴とする請求の範囲1から4のいずれか一項に記載の方法。
7. カルボン酸がギ酸であることを特徴とする請求の範囲6に記載の方法。
8. 二酸化炭素の実質的な不在下で実施することを特徴とする請求の範囲7に記載の方法。
9. アニオンが重炭酸であることを特徴とする請求の範囲1から4のいずれか一項に記載の方法。
10. 水とアルキレンオキシドのモル比が1:1～15:1であり、反応温度が80～200℃であり、圧力が200～3000kPaであることを特徴とする請求の範囲1から9のいずれか一項に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## アルキレングリコールの製造方法

本発明は触媒の存在下でアルキレンオキシドを水と反応させてアルキレングリコールを製造する方法に関する。

アルキレングリコール、特にモノアルキレングリコールは商業的重要性が確立されている。例えば、モノアルキレングリコールは凍結防止組成物中や、例えば繊維やびんに用いるポリエチレンテレフタレートの製造で溶剤及び基材として使用されている。

アルキレンオキシドの加水分解によるアルキレングリコールの製造は、過剰の水（例えばアルキレンオキシド1モル当たり20～25モルの水）によるアルキレンオキシドの液相水和、又は不均一系での水和のどちらの方法も知られている。反応は求核置換反応であるとみなされ、アルキレンオキシド環が開環し、水が求核剤として機能する。主に形成されるモノアルキレングリコールも求核剤として機能するので、一般にモノアルキレングリコール、ジアルキレングリコール及び高級アルキレングリコールの混合物が形成される。モノアルキレングリコールに対する選択性を増加するためには、アルキレンオキシドの加水分解に競合する一次生成物とアルキレンオキシドの二次反応を抑制することが必要である。

二次反応を抑制するための有効な手段の1つは、反応混合物中に存在する水の相対量を増加することである。モノアルキレングリコールに対する選択性はこうして改善されるが、反応混合物からモノアルキレングリコールを回収するために多量の水を除去しなければならないという問題が生じる。これは通常は蒸発後、所望の生成物を蒸発残渣から蒸留させることにより行われる。多量の水を生成物から分離するには多大なエネルギー費がかかり、経済的に不利である。

多量の水を使用する必要なしにモノアルキレングリコールに対する選択性を増加する代替方法を求めて甚大な努力が注がれている。一般に、これらの研究は高活性水和触媒の選択に集中しており、種々の触媒で得られた結果が多くの文献に開示されている。

酸及びアルカリ水和触媒も研究されており、酸触媒を使用すると選択性をさほ

と悪化せずに反応速度を増進できるが、アルカリ触媒を使用すると一般にモノアルキレングリコールに対して低い選択性しか得られないことが分かっている。

米国特許第4,393,254号には、例えば50%をトリエチルアミンで中和したアンバーライスト XN-1010等の部分アミン中和スルホン酸樹脂を触媒として使用するアルキレンオキシドの水和方法が記載されている。これらの触媒は水/アルキレンオキシド比を下げることはできるが、得られる転化率が十分ではなく、例えば約70%である。

ヨーロッパ特許出願公開明細書第156,449号に開示されている方法では、もっと高い転化率、良好な選択性及び低い水/アルキレンオキシド比が得られる。この文献によると、アルキレンオキシドの加水分解は選択性を増進するメタレートアニオン含有材料、好ましくはメタレートアニオンに対して親和性をもつ電氣的陽性錯形成部位をもつ固体の存在下で行われる。前記固体は好ましくはアニオン交換樹脂であり、メタレートアニオンの具体例としてはモリブデン酸、タングステン酸、メタバナジン酸、ピロバナジン酸水素及びピロバナジン酸の各アニオンが挙げられている。この方法の問題点は、アルキレングリコール含有生成物流が固体メタレートアニオン含有材料の電氣的陽性錯形成部位から置換された実質量のメタレートアニオンも含むことである。アルキレングリコール生成物流中のメタレートアニオンの量を減らすために、この生成物流を前記メタレートアニオンにより置換可能なアニオンと会合した電氣的陽性錯形成部位をもつ固体と接触させる。

非水溶性バナジン酸及びモリブデン酸塩を使用して生成物回収手順を簡単にすることが提案されている。しかし、これらのメタレートアニオン塩を使用して得られる選択性は水溶性メタレートの場合よりも有意に低い。

ヨーロッパ特許出願公開明細書第226799号は、カルボン酸とカルボン酸塩を任意に組み合わせた併用触媒の存在下でそれぞれのアルキレンオキシドを水和してエチレングリコール及び/又はプロピレングリコールを製造する方法を開示している。これらの酸/塩組み合わせは溶液であるので反応生成物から分離する必要がある。

特開昭57-139026号公報は、ハロゲン型アニオン交換樹脂と二酸化炭素の共存下でアルキレンオキシドを水と反応させる方法を開示している。

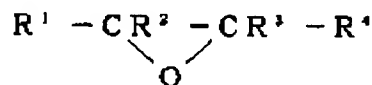
ロシア特許第2001901号は、前記公開公報の開示の欠点として、反応混合物中に炭酸塩が形成され、沸点が似通っているため、グリコールから分離するのが困難であるという点を指摘している。この特許は、重炭酸型の「アニオナイト」（第4アンモニウム型のアニオン交換樹脂）と二酸化炭素の存在下で1個又は一連の「押出反応器」（連続反応）でアルキレンオキシド水和反応を実施することをその発明として開示している。前記公開公報との主な相違点は、ハロゲン形でなく重炭酸形のアニオン交換体を使用する点であると思われる。しかし、このロシア特許はフィードに二酸化炭素を加えることが不可欠である。

メタレート又はハロゲンアニオンを実質的に含まない特定の触媒組成物を使用して反応を実施することにより、高い転化率及びモノアルキレングリコール選択性でアルキレングリコールの製造が進行することが今般知見された。

本発明は、メタレート又はハロゲンアニオン以外の1個以上のアニオンと配位した1個以上の電気的陽性部位をもつ固体材料を含む触媒組成物の存在下でアルキレンオキシドを水と反応させることによりアルキレングリコールを製造する方法に關すると定義することができ、但し、固体材料が第4アンモニウム型のアニオン交換樹脂であり且つアニオンが重炭酸であるとき、方法は実質的に二酸化炭素の不在下で実施される。

本発明の方法で出発材料として使用されるアルキレンオキシドは慣用の意味をもち、即ちその分子中にビシナル酸化物（エポキシ）基をもつ化合物である。

特に適切なものは、一般式：



（式中、 $R^1 \sim R^4$ は独立して水素原子又は任意に置換された炭素原子数1～6のアルキル基を表す）のアルキレンオキシドである。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び／又は $R^4$ により表される任意のアルキル基は好ましくは1～3個の炭素原子をもつ。置換基としては、ヒドロキシ基等の不活性部分が存在し得る。好ましくは、R

$R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ は水素原子を表し、 $R^4$ は非置換 $C_1-C_3$ アルキル基を表し、より好ましくは $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ はすべて水素原子を表す。

従って、適切なアルキレンオキシドの例としてはエチレンオキシド、プロピレンオキシド、1, 2-エポキシブタン、2, 3-エポキシブタン及びグリシドールが挙げられる。エチレンオキシドとプロピレンオキシドが特に商業的に重要である。

上述のように、過剰量の水を使用せずにアルキレンオキシドの加水分解を実施するのが有利である。本発明による方法では、アルキレンオキシド1モル当たり1~15モルの量の水が特に適切であり、同一基準で1~6モルが好ましい。本発明の方法では、アルキレンオキシド1モル当たり僅か4又は5モルの水を供給したときに、既に多くの場合でモノアルキレンオキシドに対して高い選択性に達している。

1個以上の電氣的陽性部位をもつ適切な固体材料としては、シリカ、シリカ-アルミナ、クレ-及びゼオライト等の無機材料と、イオン交換樹脂、特にアニオン交換樹脂等の有機材料が挙げられる。

第3アミン又は第4アンモニウム基を含む固体材料で良好な結果が得られている。

これらの基は固体材料のマトリックスと結合し、反応条件下で電氣的陽性部位を提供する。

適切な第3アミン基は特に、ベンジル基を介して固体材料のマトリックスと結合した低級アルキルアミンである。

第4アンモニウム基、特にトリメチルベンジルアンモニウム基が好適である。

本発明の方法で使用するのに適したアニオン交換樹脂はそれ自体公知である。これらの多くは市販されており、本発明の方法で有利に使用することができる。市販材料の適切な例は、ルワタイト (Lewatit) M 500 WS (ルワタイトは商標)、ドウオライト (Duolite) A 368 (ドウオライトは商標) 及びアンバーライト IRA 400 (いずれもジビニルベンゼンと架橋したポリスチレン樹脂をベースとする)、並びにレイレックス (Reillex) 425 (ジビニルベンゼンと架橋したポリビニルピリジン樹脂をベースとする

)である。

特定の反応メカニズムに固執するつもりはないが、固体材料と配位化合物の間の配位によって配位求核基が形成され、この配位求核基がアルキレンオキシドと反応して容易に加水分解可能な錯体を形成すると予想できる。固体材料の電氣的陽性部位における反応中の配位の程度については何もわかっていないが、このような配位は配位化合物及び／又は電氣的陽性部位を構成する基の種類に関係があると予想される。

本発明の方法で使用するのに適した配位化合物は中性又は弱酸性化合物から誘導され、重炭酸、重亜硫酸及びリン酸等の無機非メタレート非ハロゲンアニオンと、炭素原子数1～20のカルボン酸、より特定のにはギ酸、酢酸及びプロピオン酸等の有機アニオンを含む。好適アニオンは重炭酸、重亜硫酸及びギ酸である。所与の固体材料で2種以上の配位化合物を使用することもできる。

本発明による触媒組成物は、先行予備段階で適応処理してもしなくてもよい固体材料に配位化合物の水溶液を加えることにより調製することができる。例えば固体材料が第4アンモニウムを含むアニオン交換樹脂であり且つ配位アニオンが重炭酸である場合には、触媒組成物は重炭酸ナトリウム等のアルカリ金属重炭酸塩の水溶液を樹脂に加えた後に水洗する1段階で製造することができ、あるいは、まず最初に水酸化ナトリウム水溶液等の水酸化物で樹脂をヒドロキシル形に変換した後、二酸化炭素ガスを加えて水洗するという2段階で触媒組成物を製造することもできる。

原則として、現場で形成される触媒組成物の存在下で方法を実施することも可能である。例えば、二酸化炭素を反応混合物に加えることにより現場で形成される重炭酸部分と固体材料の存在下で方法を実施することができる。例えば固体材料が第3アミン及び／又は配位化合物が重亜硫酸である場合には、二酸化炭素を反応混合物に加えると有利であることが判明した。他方、固体材料が第4アンモニウムを含むアニオン交換樹脂であり且つ配位化合物が重炭酸又はギ酸である場合には、本発明による方法は実質的量の二酸化炭素の不在下即ち反応混合物中の二酸化炭素が0.1重量%未満、好ましくは0.01重量%未満となるように実施すると好ましいことが判明した。



本発明の方法はバッチ処理で実施することもできる。しかし、特に大規模態様の場合には連続処理のほうが好ましい。

十分な単位時間当たり歩留まりを得るためには、高温高压条件下で方法を実施することが推奨される。

適切な反応時間は一般に80～200℃、好ましくは90～150℃である。反応圧力は通常は200～3000kPa、好ましくは200～2000kPaの範囲で選択される。方法をバッチ処理する場合には、選択される反応圧力は窒素等の不活性ガスで加圧することにより得ると有利である。例えば上記のような例外もあるが、所望によりガス混合物を使用することもでき、二酸化炭素と窒素の混合物を使用すると有利な場合がある。

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

#### 実施例1：触媒組成物の製造

##### 触媒A

第4アンモニウム型の強塩基性イオン交換樹脂であるルワタイト M 500 WS (バイエル製品、塩化物形態、交換能1.5 meq/ml) を以下のように処理し、塩化物アニオン ( $\text{Cl}^-$ ) を重炭酸 ( $\text{HCO}_3^-$ ) に交換した。

- 水を充填したガラス管 (60×2.5 cm) で湿潤樹脂150 ml (69.12 g) をスラリー化した。
- 樹脂をメタノール375 ml で1時間洗浄した (LHSV: 2.5)。
- 樹脂を窒素流で1.5時間乾燥した。
- 樹脂床を重炭酸ナトリウム水溶液 (水2500 g 中  $\text{NaHCO}_3$  192 g、10モル倍) で約5時間フラッシュすることにより塩化物を重炭酸に交換した (LHSV: 4)。
- 交換した樹脂を水1200 ml で2時間洗浄した (LHSV: 4)。

この手順で塩化物アニオンの99.94%が重炭酸に置換され、未処理乾燥樹脂の塩化物濃度は12.35重量%、交換後の乾燥樹脂の塩化物濃度は0.007重量%であった。

##### 触媒B

フラッシング溶液として水酸化ナトリウム水溶液 (水1500 g 中  $\text{NaOH}$  9

0 g、10モル倍、2.5時間、LHSV:4)を使用して触媒Aと同様にまずルワタイト M 500WSの塩化物アニオンをヒドロキシル( $\text{OH}^-$ )に交換した。

この手順で塩化物アニオンの87%がヒドロキシルに置換され、未処理乾燥樹脂の塩化物濃度は12.35重量%、交換後の乾燥樹脂の塩化物濃度は1.63重量%であった。

こうして得られたヒドロキシル形態の樹脂を次に $\text{CO}_2$ 飽和水と $\text{CO}_2$ ガスで洗浄(2時間、LHSV:4)、水洗(2時間、LHSV:4)することにより重炭酸形態に変換した。

#### 触媒C

フラッシング溶液として重亜硫酸ナトリウム水溶液(水1500g中 $\text{NaHSO}_3$  234g、10モル倍、2.5時間、LHSV:4)を使用して触媒Aと同様にルワタイト M 500WSの塩化物アニオンを重亜硫酸( $\text{HSO}_3^-$ )に交換した。

この手順で塩化物アニオンの99.98%が重亜硫酸に置換され、未処理乾燥樹脂の塩化物濃度は12.35重量%、交換後の乾燥樹脂の塩化物濃度は0.0028重量%であった。

#### 触媒D

フラッシング溶液としてギ酸ナトリウム水溶液(水1500g中 $\text{HCOONa}$  153g、10モル倍)を使用して触媒Aと同様にルワタイト M 500WSの塩化物アニオンをギ酸( $\text{HCOO}^-$ )に交換した。

この手順で塩化物アニオンの99.97%がギ酸に置換され、未処理乾燥樹脂の塩化物濃度は12.35重量%、交換後の乾燥樹脂の塩化物濃度は0.004重量%であった。

#### 触媒E

第4アンモニウム型の強塩基性アニオン交換樹脂であるアンバーライト 400(ローム & ハース製品、 $\text{Cl}^-$ 形態、交換能 $1.4\text{ meq/ml}$ )に以下のように重炭酸( $\text{HCO}_3^-$ )を負荷した。

— 水を充填したガラス管(60×2.5cm)で湿潤樹脂40ml(18.4

5 g) をスラリー化した。

- 樹脂床を重炭酸ナトリウム水溶液 (水 600 g 中  $\text{NaHCO}_3$  24 g) でフラッシュすることにより塩化物を重炭酸に交換した。
- 交換した樹脂を水 42 ml で洗浄した。

#### 触媒F

第3アミン型の弱塩基性アニオン交換樹脂であるドウオライト A368 (ドウオライト インターナショナル社製品) を  $\text{CO}_2$  飽和水と  $\text{CO}_2$  ガスで 2.5 時間洗浄 (LHSV: 4) した後、純水で 2 時間洗浄 (LHSV: 4) して処理した。

以下の実施例 2 ~ 4 では固体成分 (触媒 A ~ F と未改質ルワタイト及びドウオライト樹脂) を湿潤排水形態で使用し、生成物サンプルをガスクロマトグラフィーにより分析してフィード (それぞれ EO 及びプロピレンオキシド) 転化率とそれぞれモノエチレングリコール (MEG) 及びモノプロピレングリコール (MPG) に対する選択性を決定した。

#### 実施例 2 : バッチ処理におけるエチレングリコールの水和

550 ml 容オートクレーブに触媒 (35 g)、水 (90 g : 5 モル) 及び EO (44 g : 1 モル) を仕込み、1100 pKa ガス圧で 1 時間かけて 120℃ まで加熱した。加えたガスは純窒素、純二酸化炭素 (オートクレーブ中の水及び EO 投入量の 4.9 重量%の  $\text{CO}_2$  添加) 又は 2 : 98  $\text{CO}_2$  /  $\text{N}_2$  混合物 (オートクレーブ中の水及び EO 投入量の 0.1 重量%の  $\text{CO}_2$  添加) であった。反応混合物を 120℃ で攪拌下に 2 時間維持した。結果を表 1 に示す。

表1

EOのバッチ転化率

| 実施例番号 | 固体成分   | 添加ガス                            | EO転化率<br>(%モル) | MEG選択性<br>(%モル) |
|-------|--------|---------------------------------|----------------|-----------------|
| 2.1   | なし     | N <sub>2</sub>                  | 100            | 67.6            |
| 2.3   | ルワタイト  | N <sub>2</sub>                  | 99.9           | 53.4            |
| 2.3   | ルワタイト  | N <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> | 100            | 76.4            |
| 2.4   | 触媒 A   | N <sub>2</sub>                  | 99.7           | 89.7            |
| 2.5   | 触媒 A   | N <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> | 99.9           | 88.5            |
| 2.6   | 触媒 A   | CO <sub>2</sub>                 | 99.9           | 81.2            |
| 2.7   | 触媒 B   | N <sub>2</sub>                  | 99.9           | 92.7            |
| 2.8   | 触媒 B   | N <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> | 99.7           | 91.2            |
| 2.9   | 触媒 B   | CO <sub>2</sub>                 | 100            | 79.9            |
| 2.10  | 触媒 C   | N <sub>2</sub>                  | 100            | 65.7            |
| 2.11  | 触媒 C   | CO <sub>2</sub>                 | 100            | 70.4            |
| 2.12  | 触媒 D   | N <sub>2</sub>                  | 99.9           | 84.8            |
| 2.13  | 触媒 D   | CO <sub>2</sub>                 | 100            | 81.3            |
| 2.14  | 触媒 F   | N <sub>2</sub>                  | 98.3           | 40.0            |
| 2.15  | 触媒 F   | CO <sub>2</sub>                 | 99.9           | 82.1            |
| 2.16  | ドゥオライト | N <sub>2</sub>                  | 99.8           | 37.8            |
| 2.17  | ドゥオライト | CO <sub>2</sub>                 | 99.9           | 86.4            |

これらのデータはCO<sub>2</sub>が重炭酸触媒A及びBとギ酸触媒Dの選択性に有害であったことを示す。他方、CO<sub>2</sub>は未改質イオン交換体ルワタイト及びドゥオライト、ルワタイト担持重亜硫酸触媒C、並びにCO<sub>2</sub>で前処理したドゥオライト触媒Fには有益であった。

実施例3：触媒Aを用いる連続処理におけるエチレングリコールの水和

### 3. 1：フィード流に添加したCO<sub>2</sub>の効果

20mlの湿潤触媒Aを入れた20ml容の恒温(80℃)固定床管状反応器

に、圧力1600kPa及び毎時液体空間速度(LHSV)2で水/EOフィード(モル比5:1)をポンプ供給した。

フィード中のCO<sub>2</sub>の効果を調べるために、フィード水をCO<sub>2</sub>で飽和し、水フィード容器内で400kPaのCO<sub>2</sub>圧力下に維持し、フィード水中0.45重量%のCO<sub>2</sub>とした。反応器出口サンプルを周期的に取り出した。結果を表2に示す。

表2

連続EO転化率

フィード中のCO<sub>2</sub>の効果(実施例3.1)

| 試験時間<br>(時間) | サンプル | フィード中<br>CO <sub>2</sub> | LHSV | EO転化率<br>(%モル) | MEG選択性<br>(%モル) |
|--------------|------|--------------------------|------|----------------|-----------------|
| 0            | 1    | 無                        | 0.5  | 100            | 97              |
| 27           | 2    | 有                        | 0.5  | 74             | 93              |
| 30           | 3    | 有                        | 0.5  | 68             | 92              |
| 72           | 4    | 有                        | 1    | 45             | 95              |
| 96           | 5    | 有                        | 0.5  | 71             | 92              |
| 198          | 6    | 無                        | 2    | 81             | 94              |
| 213          | 7    | 無                        | 2    | 87             | 96              |
| 238          | 8    | 無                        | 2    | 91             | 97              |
| 280          | 9    | 無                        | 0.5  | 100            | 97              |
| 267          | 10   | 無                        | 1    | 99             | 96              |

これらの結果から明らかなように、フィード中のCO<sub>2</sub>の存在は、触媒AがEO転化とMEG選択性に及ぼす効果に有害である。触媒をCO<sub>2</sub>含有フィードに接触させると、元の活性レベルに戻るまでには比較的長い「再生」時間が必要である。

### 3.2: 安定性試験

フィードにCO<sub>2</sub>を加えず、合計時間を1820時間とした以外は実施例3.1と同様に水、EO及び触媒Aを用いる同一実験構成を使用した。この期間にブ

ロセスパラメーターを変化させた（LHSV1～10、水：EOモル比3～10、温度60～90℃）。プロセス条件が実施例3.1のような「標準」（LHSV2、水：EOモル比5、温度80℃）のときに生成物流を周期的に抽出した。結果を表3に示す。

表3

## 連続EO転化率

## 安定性試験（実施例3.2）

| 試験時間（時間） | サンプル | EO転化率（%モル） | MEG選択性（%モル） |
|----------|------|------------|-------------|
| 330      | 1    | 98         | 97          |
| 352      | 2    | 98         | 98          |
| 908      | 3    | 97         | 97          |
| 1048     | 4    | 97         | 98          |
| 1711     | 5    | 96         | 97          |
| 1820     | 6    | 98         | 97          |

これらの結果は、長時間実験中に触媒の活性又は選択性が劣化しなかったことを示す。

## 実施例4：触媒Eを用いるバッチ処理におけるプロピレングリコールの水和

## 実施例4.1

500ml容ステンレス鋼オートクレーブにプロピレンオキシド0.8モル、水4.2モル及び触媒E42mlを仕込んだ。

オートクレーブを窒素（1100kPa）で加圧した。反応温度は120℃、反応時間は3.6時間とした。

生成物を分析した処、プロピレンオキシドの99%以上が転化され、モノプロピレングリコール及びジプロピレングリコールに対する選択性はそれぞれ95.5%、及び3.9%であった。

## 実施例4.2

プロピレンオキシド、水及び触媒組成物の量をそれぞれ0.4モル、2.1モ

ル及び40mlとし、反応時間を2時間とした以外は、実施例4.1に実質的に記載した通りに実験を実施した。

生成物を分析した処、プロピレンオキシドの99%以上が転化され、モノプロピレングリコール及びジプロピレングリコールに対する選択性はそれぞれ97.8%及び1.2%であった。

#### 実施例4.3 (比較例)

触媒を使用せずに温度を160℃とし、プロピレンオキシドと水の量をそれぞれ1モル及び5モルとし、反応時間を3時間とした以外は、実施例4.1と同様に実験を実施した。

生成物を分析した処、プロピレンオキシドの99%以上が転化され、モノプロピレングリコール及びジプロピレングリコールに対する選択性はそれぞれ81.5%及び17.8%であった。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Inventor: 1) Applicant No.  
 PCT/EP 95/00341

| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br>IPC 6 C07C29/10   |   |   |
|---|---|---|
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC   |   |   |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>IPC 6 C07C  |   |   |
| Documentation searched other than minimum documentation so the extent that such documents are included in the fields searched   |   |   |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  |   |   |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>   |   |   |
| Category*   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No.                               |
| A   | EP,A,0 156 449 (UNION CARBIDE) 2 October 1985<br>cited in the application<br>see page 10 - page 11<br>---   | 1   |
| A   | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 6 no. 235 (C-136), 20 November 1982<br>& JP,A,57 139026 (NIPPON SHOKUBAI) 27 August 1982,<br>cited in the application<br>see abstract<br>---<br>-/- | 1   |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.  |   |   |
| <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.  |   |   |
| * Special categories of cited documents :   |   |   |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier document but published on or after the international filing date<br>"L" document which may throw doubts on priority claims or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reason (as specified)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention<br>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone<br>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is considered with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.<br>"&" document member of the same patent family |   |   |
| Date of the actual completion of the international search:  |   | Date of mailing of the international search report: |
| 27 April 1995   |   | 09.05.95  |
| Name and mailing address of the ISA<br>European Patent Office, P.O. Box 588 Patentamt 2<br>D-12205 11V München<br>Tel. (+49 89) 340-2040, Fax (+49 89) 340-2046<br>Telex (+49 89) 340-2046  |   | Authorized officer<br>English, R                    |



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/EP 95/00341

| C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |   |                       |
|---|---|-----------------------|
| Category  | Citation of document, with indications, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
| A   | <p>DATABASE WPI<br/>Section Ch, Week 9409<br/>Derwent Publications Ltd., London, GB;<br/>Class A97, AN 94-072919<br/>&amp; RU, A, 2 001 901 (SOVNITEKH RES PRODN<br/>ENTERPRISE), 30 October 1993<br/>cited in the application<br/>see abstract</p> | 1                     |
| A   | <p>EP, A, 0 226 799 (MITSUBI TOATSU CHEMICALS) 1<br/>July 1987<br/>cited in the application<br/>see claim 1; example 1</p>  | 1                     |
| A   | <p>US, A, 4 393 254 (F.L. JOHNSON, JR, ET AL.)<br/>12 July 1983<br/>cited in the application<br/>see the whole document</p>   | 1                     |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 95/00341

| Patent documents<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|--|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP-A-0156449                               | 02-10-85            | US-A- 4560813              | 24-12-85            |
|  |                     | CA-A- 1269998              | 05-06-90            |
|  |                     | JP-C- 1668979              | 29-05-92            |
|  |                     | JP-B- 3033140              | 16-05-91            |
|  |                     | JP-A- 60218343             | 01-11-85            |
| EP-A-0226799                               | 01-07-87            | JP-B- 6045563              | 15-06-94            |
|  |                     | JP-A- 62116530             | 28-05-87            |
|  |                     | JP-B- 6088922              | 09-11-94            |
|  |                     | JP-A- 62126144             | 08-06-87            |
|  |                     | JP-B- 6088923              | 09-11-94            |
|  |                     | JP-A- 62126145             | 08-06-87            |
|  |                     | DE-A- 3683264              | 13-02-92            |
| US-A-4393254                               | 12-07-83            | US-A- 4937393              | 26-06-90            |
|  |                     | NONE                       |                     |

---

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE,  
DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M  
C, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG  
, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN,  
TD, TG), AP(KE, MW, SD, SZ), AM,  
AT, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CH, C  
N, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE  
, HU, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK,  
LR, LT, LU, LV, MD, MG, MN, MW, M  
X, NL, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD  
, SE, SI, SK, TJ, TT, UA, UZ